

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 0 634 393 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
17.09.1997 Patentblatt 1997/38

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C07C 229/30**, C08F 20/36,  
C08F 246/00, A61K 6/083

(21) Anmeldenummer: **94250166.9**

(22) Anmeldetag: **24.06.1994**

(54) **Polymerisierbare Enamine**

Polymerisable enamines

Enamines polymérisable

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**CH DE FR GB IT LI NL**

(30) Priorität: **12.07.1993 DE 4323617**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**18.01.1995 Patentblatt 1995/03**

(73) Patentinhaber: **IVOCLAR AG**  
**FL-9494 Schaan (LI)**

(72) Erfinder:  
• **Rheinberger, Volker, Dr.**  
**FL-9490 Vaduz (LI)**  
• **Moszner, Norbert, Prof. Dr.**  
**FL-9492 Eschen (LI)**  
• **Salz, Ulrich, Dr.**  
**D-88138 Weissensberg (DE)**

(74) Vertreter: **UEXKÜLL & STOLBERG**  
**Patentanwälte**  
**Beselerstrasse 4**  
**22607 Hamburg (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 316 706** **EP-A- 0 492 847**

- **POLYM. BULL. (BERLIN)**  
**(POBUDR,01700839);94; VOL.32 (4); PP.419-26,**  
**IVOCLAR AG;SCHAAN; FL-9494;**  
**LIECHTENSTEIN (LI) Moszner N et al 'Reaction**  
**behavior of monomeric.beta.-ketoesters. 2.**  
**Synthesis, characterization and polymerization**  
**of methacrylate group containing enamines'**
- **Morrison,Boyd:Lehrbuch der organischen**  
**Chemie,1322 ff.(1986).**
- **Rauch-Puntingan,Völker:Acryl-und**  
**Methacrylverbindungen,85 ff.(1967).**
- **March : Advanced Organic Chemistry, 4th Ed.**  
**896 ff. (1992)**
- **Methoden der Organischen Chemie (Houben-**  
**Weyl) Band VII/2b : Ketone, Teil II, Seiten 1944-5,**  
**1948-51 (1976)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**EP 0 634 393 B1**

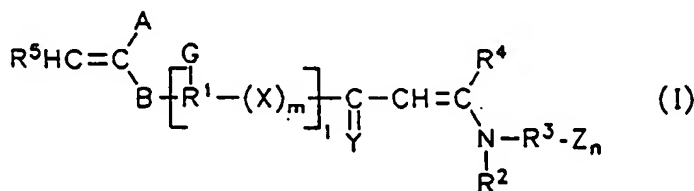
## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, polymerisierbare Verbindungen, die im Molekül neben einer Enamin-Funktion mindestens eine polymerisierbare ethylenische Gruppe enthalten.

Photopolymerisierbare Verbindungen bzw. Gemische, die Acryl- und/oder Methacrylsäureester enthalten, sind im Stand der Technik bekannt. In der DE-OS 37 38 864 werden Verbindungen beschrieben, die neben der polymerisierbaren Acryl- oder Alkacrylester-Funktion eine spezielle Aminogruppe enthalten.

Aufgabe der Erfindung war es, neue, sehr leicht zugängliche, polymerisierbare Verbindungen zur Verfügung zu stellen, die neben einer Enaminfunktion mindestens eine polymerisierbare ethylenische Gruppe enthalten und sich dadurch auszeichnen, daß sie zu einer neuen Klasse von Monomeren, Präpolymeren bzw. Polymeren führen, die sich durch geringe Variationen beim erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren funktionalisieren bzw. hinsichtlich ihrer Eigenschaften auf den gewünschten Verwendungsbereich abstimmen lassen. Solche Enamine sollen unter anderem in Komposit-Materialien zur Herstellung von Werkstoffen mit elastomeren Eigenschaften eingesetzt werden können, wie zum Beispiel von Abformmaterialien oder temporären Füllungsmaterialien im Dentalbereich. Weiterhin soll diese neue Klasse von Verbindungen die Herstellung fester Kunststoffmatrizes und die einfache Synthese von Homo- und Copolymeren für unterschiedlichste Anwendungszwecke gestatten.

Zur Lösung der Aufgabe werden polymerisierbare Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



vorgeschlagen, wobei

l eine ganze Zahl  $\geq 1$  ist,

m und n jeweils 0 oder 1 sind,

und

A Wasserstoff oder Alkyl,

B COO, CONH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> oder Arylen,

R<sup>1</sup> Alkyl, Oxyalkyl, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> oder Arylen,

R<sup>2</sup> Wasserstoff, Alkyl oder Aryl

R<sup>3</sup> Wasserstoff, Alkyl oder Aryl bedeutet, wenn n = 0 ist,

R<sup>3</sup> Alkyl oder Arylen bedeutet, wenn n = 1 ist,

wobei

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten,

R<sup>4</sup> Alkyl,

R<sup>5</sup> Wasserstoff, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub>Alkyl oder CN

G Wasserstoff bedeutet,

X Sauerstoff, Schwefel oder Imino,

Y Sauerstoff oder Schwefel

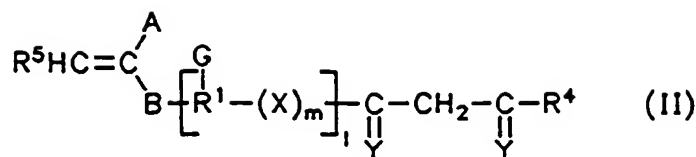
bedeuten und

Z für eine oder mehrere funktionelle Gruppen steht.

Die allgemeine Bezeichnung Alkyl und Alkylen kann für gesättigte und/oder ungesättigte Kohlenwasserstoff-Reste mit 1 bis 12 oder mehr als 12 Kohlenstoffatomen stehen, wobei die Alkyl- und Alkylen-Gruppen untereinander jeweils gleich oder verschieden sein können.

Die erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Verbindungen können auch mindestens zwei Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) enthalten, in welchen l, m, n, A, B, R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, aber G und/oder R<sup>2</sup> die Struktureinheiten verknüpfende Brückensubstituenten sind.

Erfindungsgemäß wird ferner ein Verfahren zur Herstellung der photopolymerisierbaren Verbindungen vorgeschlagen, bei dem man die Verbindung der allgemeinen Formel (II)



mit einem primären Amin der allgemeinen Formel  $NH_2R^2$ , mit einem sekundären Amin der allgemeinen Formel  $NHR^2R^3$ , mit einem funktionalisierten Amin der allgemeinen Formel  $NHR^2R^3-Z$  oder mit einem Diamin der allgemeinen Formel  $NHR^3-R^2-R^3NH$  oder  $NH(R^3Z)-R^2-(R^3Z)NH$  umgesetzt, wobei  $l, m, n, A, B, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, X, Y, Z$  und  $G$  die oben angegebene Bedeutung haben.

Die erfindungsgemäßen polymerisierbaren Verbindungen liegen entweder als Monomer oder als Präpolymer vor und können unter anderem zur Herstellung von Präpolymeren bzw. Polymeren sowie von Homo- oder Copolymeren mit funktioneller Enamin-Gruppe verwendet werden, insbesondere zur Herstellung elastomerer Werkstoffe und in besonders geeigneter Weise zur Herstellung von Dentalmaterialien.

Die vorliegende Erfindung basiert auf dem grundlegenden Konzept, Verbindungen der allgemeinen Formel (II) mit Aminen umzusetzen (vgl. Fig. 1), wobei als polymerisierbare ethylenische Gruppen unter anderem Acryl, Methacryl, Styryl usw. eingesetzt werden können und mit Ausnahme von tertiären Aminen primäre, sekundäre, und funktionalisierte Monoamine sowie allgemein Diamine in Betracht kommen.

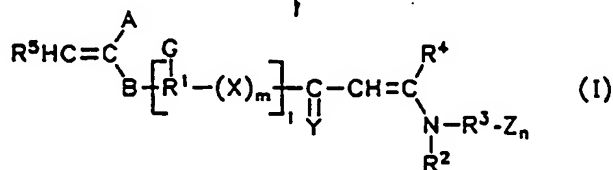
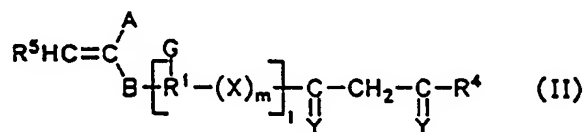


Fig. 1: Grundlegendes Konzept zur Herstellung der erfindungsgemäßen, polymerisierbaren ethylenischen Gruppen enthaltenden Enamine der allgemeinen Formel (I).

So führt die Umsetzung mit primären oder sekundären Aminen in hohen Ausbeuten zu speziellen Enaminen mit mindestens einer polymerisierbaren ethylenischen Gruppe. Vorzugsweise werden Methacrylat-Gruppen enthaltende  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen eingesetzt, wie zum Beispiel 2-Acetoacetoxyethylmethacrylat (AAEMA), (Fig. 2).

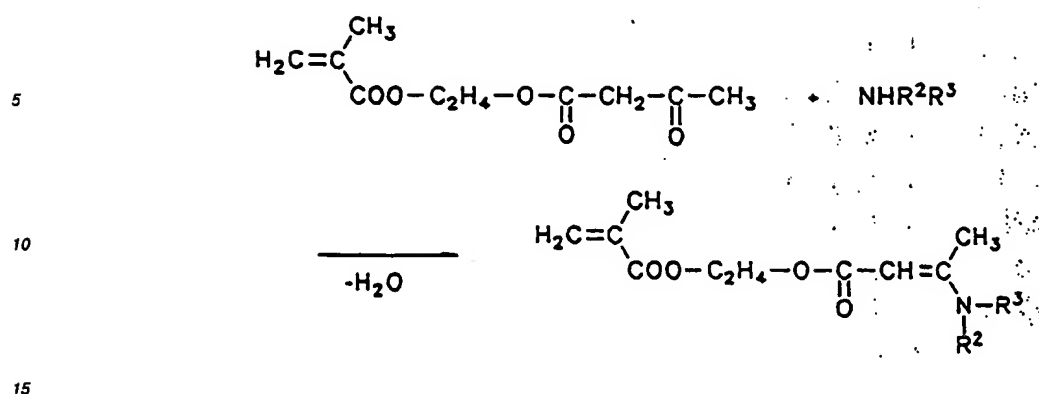


Fig. 2: Umsetzung von AAEMA mit primären und sekundären Aminen.

Auf diese Weise hergestellte Verbindungen sind in der Literatur noch nicht bekannt, und die Zahl der einzusetzen- den Amine ist praktisch unbegrenzt. Neben beispielsweise Methacrylat-Gruppen enthaltenden  $\beta$ -Dicarbonyl- oder  $\beta$ -Dithiocarbonylverbindungen können außerdem andere Verbindungen mit Aminen umgesetzt werden, die polymerisier- bare ethylenische Gruppen wie zum Beispiel Styryl, Acryl usw. enthalten.

Während die Umsetzungen solcher Carbonylverbindungen mit primärem Aminen relativ rasch und in hohen Aus- beuten verlaufen, müssen die Reaktionen mit sekundären oder auch aromatischen Aminen in der Regel katalysiert werden, liefern aber in diesen Fällen die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in ebenso hohen Ausbeuten.

Die auf dem in Fig. 2 dargestellten Weg erhaltenen, polymerisierbaren Enamine lassen sich bevorzugt als Mono- mere in Komposit-Materialien einsetzen, bei deren Polymerisation Werkstoffe mit äußerst vorteilhaften, elastomeren Eigenschaften mit variierbarer Shore-A-Härte bzw. Zug-Dehnungs-Charakteristik erhalten werden. Diese Polymere lassen sich vorzugsweise im Dentalbereich einsetzen, wie zum Beispiel für Abformmaterialien, Füllungsmaterialien, insbesondere temporäre Füllungsmaterialien und Unterfüllungsmaterialien sowie Unterfütterungsmaterialien.

Werden anstelle von primären oder sekundären Aminen entsprechende funktionalisierte Amine eingesetzt, so kön- nen auf diese Weise Monomere erhalten werden (Fig. 3), die nach den im Stand der Technik bekannten Methoden nur äußerst schwer zugänglich sind. So führt z.B. die Umsetzung von Aminoalkoholen mit (Meth)acrylsäurechlorid sowohl zu einer Acylierung der Amino- als auch der OH-Gruppe, während durch die Enaminbildung ein polymerisationsfähiges Derivat mit freier alkoholischer OH-Gruppe gebildet wird.

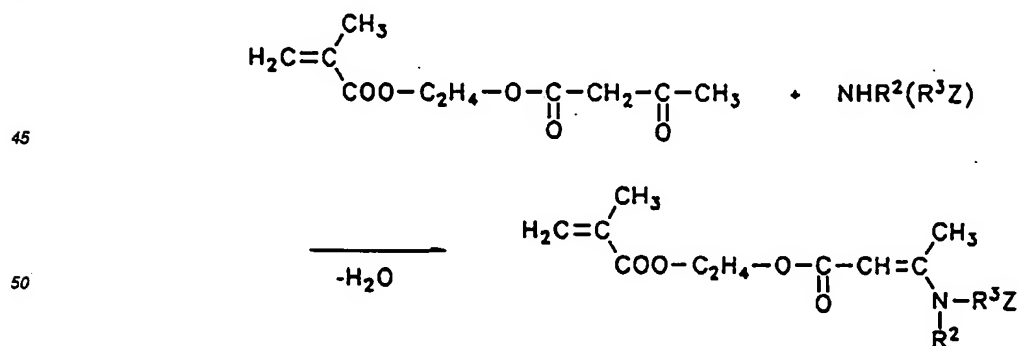


Fig. 3: Umsetzung von AAEMA mit funktionalisierten Aminen.

Bei Verwendung von Diaminen, wie z.B. Hexamethyldiamin, lassen sich auf einfachem Wege polymerisierbare Verbindungen herstellen, bei denen zwei Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) über einen Brückensubstituenten  $R^2$  miteinander verknüpft sind (vgl. Fig. 4).

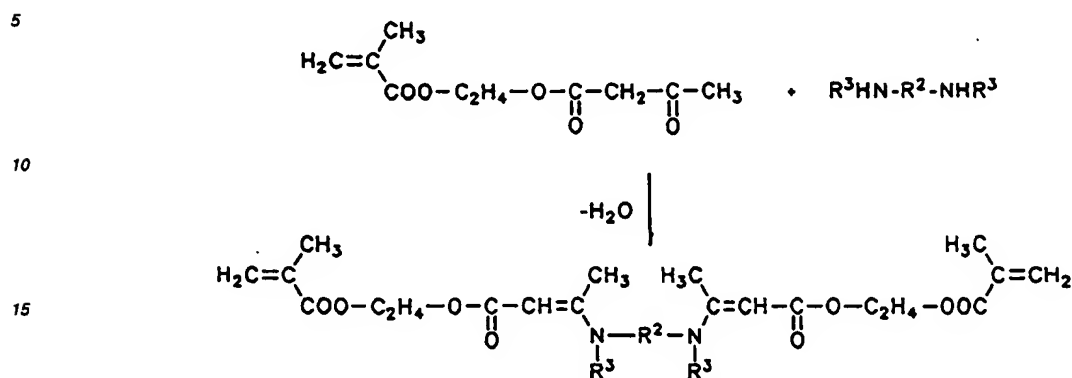


Fig. 4: Umsetzung von AAEMA mit Diaminen.

25 Zur Herstellung von polymerisierbaren Verbindungen, die die Struktureinheit (I) mehrfach enthalten, lassen sich auch  $\beta$ -Dicarbonyl- bzw.  $\beta$ -Dithiocarbonylverbindungen der allgemeinen Formel (II) einsetzen, die einen Brückensubstituenten G enthalten, der bereits vor der Reaktion mit dem Amin zwei Struktureinheiten (I) miteinander verknüpft. Durch die Umsetzung mit Diaminen erfolgt dann die weitere Verknüpfung über den Brückensubstituenten  $R^2$ , der über das Diamin eingeführt wird.

30 Beim Einsatz von Diaminen läßt sich auf diese Weise eine sogenannte Zwei-Phasen-Härtung realisieren, die in Fig. 5 beispielhaft dargestellt ist. Im ersten Schritt reagiert die polymerisierbare Verbindung, die zwei, über einen Brückensubstituenten G verknüpfte Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) enthält (in Fig. 5 z.B. das Umsetzungsprodukt von 2,2-Bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloxypropyloxy)phenyl]propan (Bis-GMA) mit Diketen), mit einem Diamin unter Bildung eines über die Brückensubstituenten  $R^2$  und G verknüpften Präpolymers.

35

40

45

50

55

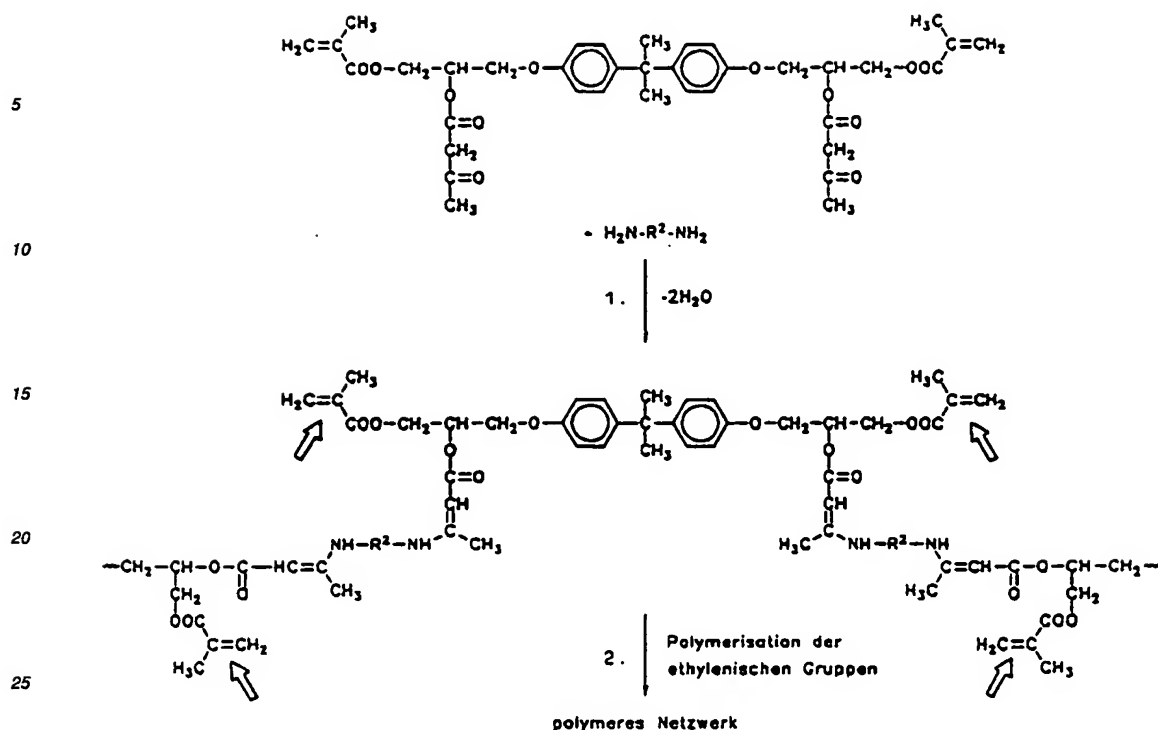


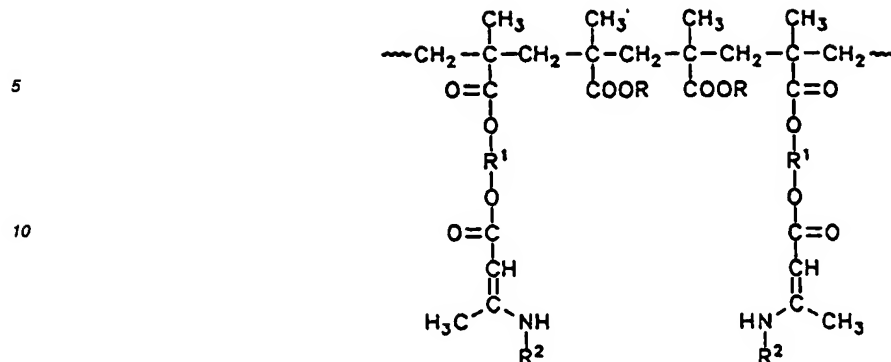
Fig. 5: Beispielhafte Darstellung einer Zweiphasenhärtung.

Im nächsten Schritt kann das elastische bzw. hochviskose Präpolymer sowohl durch Homo- als auch durch Copolymerisation über die vorhandenen ethylenischen Gruppen, beispielsweise durch radikalische Copolymerisation mit Triethylenglykoldimethacrylat (TGDMA), zu einer vernetzten, festen Kunststoffmatrix polymerisiert werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sowie das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen sind weiterhin zur bequemen Funktionalisierung von Polymeren von äußerst großem Nutzen.

Im Stand der Technik werden zur Funktionalisierung von Polymeren häufig entsprechende funktionelle Seitengruppen über polymeranaloge Umsetzungen eingeführt. Diese polymeranalogen Reaktionen laufen aber meist nur unvollständig, d.h. mit geringen Ausbeuten ab.

Es ist bekannt, daß sich Enamine, die bei unterschiedlichen Reaktionstypen häufig als Zwischenstufe auftreten, durch eine hohe Reaktivität auszeichnen. Mit den erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind auf extrem einfache Weise Homo- oder Copolymere zugänglich, die derartige, hoch reaktive Enaminfunktionen aufweisen. Solche reaktiven Homo- oder Copolymere lassen sich im Gegensatz zu den meisten Polymeren im Stand der Technik mit sehr hohen Umsätzen, d.h. mit hohen Ausbeuten, polymeranalog funktionalisieren und stellen damit einen großen Fortschritt gegenüber den bislang bei der Funktionalisierung von Polymeren angewendeten Methoden dar (vgl. Fig. 6).



20 Fig. 6: Copolymer der allgemeinen Formel (I), das sich aufgrund der vorhandenen Enaminfunktion für polymer-analoge Umsetzungen eignet.

Wie bereits oben erwähnt ist, eignen sich die polymerisierbaren Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in besonders geeigneter Weise zur Herstellung von Polymeren für unterschiedlichste Anwendungszwecke. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß die die Struktureinheit (I) enthaltenden erfindungsgemäßen Verbindungen durch das gleichzeitige Vorliegen einer Enamin sowie einer polymerisierbaren ethylenischen Gruppe zu einer Vielzahl unterschiedlicher Reaktionen und Funktionalisierungen befähigt sind. Durch die Einführung von Brückensubstituenten G und/oder R<sup>2</sup>, die zwei oder mehrere Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) miteinander verknüpfen, lassen sich die Einsatzmöglichkeiten noch weiter steigern. Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der beanspruchten Verbindungen der allgemeinen Formel (I), d.h. durch Umsetzung der β-Dicarbonyl oder β-Dithiocarbonylverbindungen der allgemeinen Formel (II) mit Aminen, sind neue Klassen von Monomeren, Präpolymeren bzw. Polymeren zugänglich. Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind im Stand der Technik nicht bekannt, und aufgrund der einfachen Variierbarkeit ihrer charakteristischen Eigenschaften sind sie für eine Vielzahl von Einsatzmöglichkeiten von größter Bedeutung. Die durch die vorliegende Erfindung zugänglichen elastomeren Werkstoffe haben sich insbesondere bei der Verwendung im Dentalbereich ausgezeichnet, zum Beispiel als Abformmaterialien, Füllungsmaterialien, vorzugsweise temporäre Füllungsmaterialien, Unterfüllungs- oder Unterfütterungsmaterialien.

Die vorliegende Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1

40

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift Umsetzung von β-Dicarbonyl- bzw. β-Dithiocarbonylverbindungen der allgemeinen Formel (II) mit Aminen:

50 mmol (II) wurden zunächst in 40 ml Tetrahydrofuran (THF) gelöst. Dazu ließ man innerhalb von 10 Minuten eine Lösung von 50 mmol Amin bzw. 25 mmol Diamin in 20 ml THF zutropfen und rührte für weitere 6 Stunden bei Raumtemperatur. Im Anschluß wurde die Reaktionslösung nach Zugabe von ca. 100 ml Ether zweimal mit je 20 ml 1,0 M Natronlauge und mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Ethers im Wasserstrahlvakuum engte man im Feinvakuum bis zur Gewichtskonstanz ein. Bei Verwendung von Aminocarbonsäuren wurde Methanol als Lösungsmittel verwendet und nicht mit Natronlauge ausgeschüttelt. Die flüssigen Enamine wurden ohne weitere Reinigung charakterisiert, während die festen Produkte aus Wasser/Ethanol umkristallisiert wurden.

Zur Stabilisierung der Monomere wurden 100 ppm 2,6-Ditertiärbutylphenol (BHT) zugegeben.

#### Beispiel 2

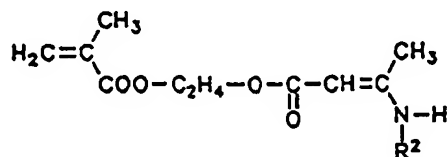
55


#### Umsetzung von 2-Acetoacetoxyethylmethacrylat (AAEMA) mit primären bzw. funktionalisierten, primären Monoaminen:

Bei der Umsetzung von AAEMA mit verschiedenen primären bzw. funktionalisierten, primären Monoaminen

gemäß Beispiel 1 wurden die N-monosubstituierten Methacryloyloxyethyl-3-aminopronate 1a-f erhalten (Tabelle 1).

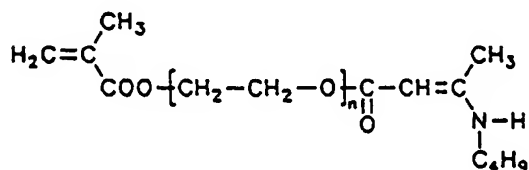
**Tab. 1: Umsetzungsprodukte von AAEMA mit primären Aminen.**



	R <sup>2</sup>
1a	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
1b	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
1c	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
1d	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
1e	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH
1f	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N 

### Beispiel 3

Bei der Umsetzung von Polyethylenglykol-200-(2-Acetoacetoxyethylmethacrylat) (PEG-200-AAEMA) mit n-Butylamin gemäß Beispiel 1 wurde die in Fig. 7 gezeigte Verbindung erhalten.



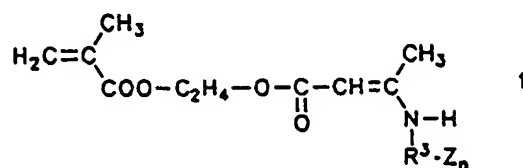
**Fig. 7:** Umsetzungsprodukt von PEG-200-AAEMA mit n-Butylamin.

### Beispiel 4

Bei der Umsetzung von AAEMA mit Aminosäuren gemäß Beispiel 1 wurden die in Tabelle 2 dargestellten Verbindungen erhalten.



Tab. 2: Umsetzungsprodukte von AAEMA mit Aminosäuren.



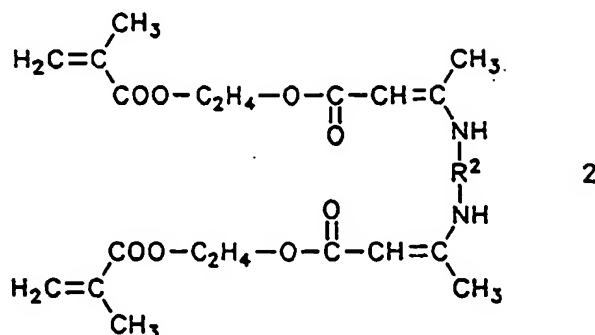
	-R <sup>3</sup> -Z <sub>n</sub>	
1g	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )-COOH	; n=1
1h	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	; n=0

#### Beispiel 5

##### Umsetzung von AAEMA mit primären Diaminen:

Bei der Umsetzung von AAEMA mit verschiedenen Diaminen gemäß Beispiel 1 wurden die polymerisationsfähigen Dimethacryloyloxyethyl-(alkylenbis-3-N-aminocrotonate) 2a-f erhalten (Tabelle 3).

Tab. 3: Umsetzungsprodukte von AAEMA mit verschiedenen Diaminen.



	$-R^2-$
2a	$-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-$ ; $n=0$
2b	; $n=1$
2c	; $n=4$
2d	; $n=8$
2e	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\    \quad \quad   \\  -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $
2f	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\    \quad \quad \quad   \quad \quad \quad   \\  -\text{CH}-\text{CH}_2(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH})_5-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-  \end{array}  $

### Beispiel 6

Charakterisierung der in den Beispielen 2 bis 5 erhaltenen Verbindungen:

**1a:** Viskose Flüssigkeit, Ausbeute 79,3 %;  $C_{14}H_{23}NO_4$  (269,3 g/mol): gef.: C: 62,21 (ber.: 62,43), H: 8,52 (8,60), N: 5,13 (5,20); IR (Film): 3288 (NH), 1721 (C=O), 1654 (C=O), 1607  $cm^{-1}$  (C=C).

**1b:** Viskose Flüssigkeit, Ausbeute: 80,6 %; C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>4</sub> (297,4 g/mol): C: 64,46 (64,62), H: 9,21 (9,15), N: 4,59 (4,71); IR (Film): 3289 (NH), 1721 (C=O), 1654 (C=O), 1606 cm<sup>-1</sup> (C=C).

**1c:** Viskose Flüssigkeit, Ausbeute: 85,4 %;  $C_{18}H_{31}NO_4$  (325,5 g/mol): C: 66,22 (66,43), H: 9,54 (9,60), N: 4,29 (4,03); IR (Film): 3288 (NH), 1721 (C=O), 1654 (C=O),  $1608\text{ cm}^{-1}$  (C=C).

**1d.** Viskose Flüssigkeit, Ausbeute: 87,2 %;  $C_{22}H_{39}NO_4$  (381,6 g/mol): C: 69,12 (69,25), H: 10,14 (10,30), N: 3,63 (3,67); IR (Film): 3284 (NH), 1722 (C=O), 1655 (C=O),  $1608\text{ cm}^{-1}$  (C=C).

1g: Viskose Flüssigkeit, Ausbeute: 74,4 %, IR (Film): 3391 (OH), 3311 (NH), 1720 (C=O), 1652 (C=O), 1605  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

**1f:** Viskose Flüssigkeit, Ausbeute: 81,0 %; IR (Film): 3287 (NH), 1719

1g: Viskose Flüssigkeit, Ausbeute: 57,8 %; IR (Film): 3395 (OH), 3288 (NH), 1720 (C=O), 1650 (C=O), 1601  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

**1h:** Sehr viskose Flüssigkeit, Ausbeute: 62,1 %; IR (Film): 3400 (OH), 3289 (NH), 1718 (C=O), 1656 (C=O), 1633

# EP 0 634 393 B1

(C=C), 1603  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

2a: Feststoff, Fp.: 112 °C, Ausbeute: 78,2 %;  $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_8$  (452,5 g/mol): C: 58,40 (58,40), H: 7,06 (7,13), N: 6,17 (6,19); IR (KBr): (NH), 1709 (C=O), 1675 (C=O), 1630 (C=C), 1592  $\text{cm}^{-1}$  (C=C)

5 2b: Feststoff, Fp.: 88°C, Ausbeute: 79,0 %;  $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_8$  (466,5 g/mol): C: 59,14 (59,21), H: 7,27 (7,35), N: 5,98 (6,02); IR (KBr): 3300 (NH), 1713 (C=O), 1667 (C=O), 1597  $\text{cm}^{-1}$  (C=C)).

2c: Feststoff, Fp.: 67 °C, Ausbeute: 83,7 %;  $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_8$  (508,6 g/mol): C: 61,33 (61,41), H: 7,91 (7,93), N: 5,44 (5,51); IR (KBr): 3300 (NH), 1713 (C=O), 1655 (C=O), 1639 (C=C), 1596  $\text{cm}^{-1}$  (C=C)).

2d: Feststoff, Fp.: 38 °C; Ausbeute: 81,3 %;  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_8$  (564,7 g/mol): C: 63,66 (63,81), H: 8,42 (8,57), N: 5,06 (4,96); IR (KBr): 3284 (NH), 1722 (C=O), 1653 (C=O), 1603  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

10 2e: hochviskose Flüssigkeit, Ausbeute: 86,3%; IR (Film): 3280 (NH), 1720 (C=O), 1651 (C=O), 1610  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

2f: viskose Flüssigkeit, Ausbeute: 78,9 %; IR (Film): 3284 (NH), 1721 (C=O), 1655 (C=O), 1606  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

3: hochviskose Flüssigkeit; Ausbeute 74,6%; IR (Film): 3284 (NH), 1719 (C=O), 1651 (C=O), 1606  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

AAEMA: IR (Film): 1740 (C=O), 1720 (C=O), 1637  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tab. 4:  $^1\text{H}$ -NMR-spektrroskopische Daten von AAEMA und der Enamine 1a-g sowie 2a-f.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Chemische Verschiebung in ppm<sup>a</sup> (Integral, Multiplizität)

Verbindung	-NH-	CH <sub>2</sub> =	-CH=	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	=C-CH <sub>3</sub>	N-CH <sub>2</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -	-Alk-CH <sub>3</sub>
AAEMA	-	6,13 (1H,s)	-	4,40	1,95	- <sup>c</sup>	-	-
		5,68 (1H,s)		(4H,m)	(3H,s) <sup>b</sup>			
1a	8,58 (1H,t)	6,12 (1H,s) 5	4,45 (1H,s)	4,28 (4H,m)	1,93 (6H,s)	3,23 (2H,q)	1,48 (4H,m)	0,95 (3H,t)
1b	8,60 (1H,t)	6,13 (1H,s)	4,45 (1H,s)	4,30 (4H,m)	1,94 (6H,s)	3,22 (2H,q)	1,46 (8H,m)	0,90 (3H,t)
1c	8,60 (1H,t)	6,13 (1H,s)	4,45 (1H,s)	4,28 (4H,m)	1,93 (6H,s)	3,21 (2H,q)	1,37 (12H,m)	0,90 (3H,t)
1d	8,63 (1H,t)	6,17 (1H,s)	4,50 (1H,s)	4,33 (4H,m)	1,95 (6H,s)	3,22 (2H,q)	1,33 (20H,m)	0,88 (3H,t)
1e	8,65 (1H,t)	6,17 (1H,s)	4,50 (1H,s)	4,32 (4H,m)	1,97 (6H,s)	3,37 (2H,q)	1,80 (2H,q)	-
1f	8,73 (1H,t)	6,15 (1H,s)	4,50 (1H,s)	4,32 (4H,m)	1,93 (6H,s)	3,33 (2H,q)	- <sup>e</sup>	-
1g	8,48 (1H,t)	6,10 (1H,s)	4,43 (1H,s)	4,25 (4H,m)	1,90 (6H,s)	3,13 (2H,s)	1,28-1,85 (6H,m)	- <sup>f</sup>
2a	8,65 (2H,t)	6,15 (2H,s)	4,53 (2H,s)	4,30 (8H,m)	1,93 (12H,s)	3,37 (4H,m)	-	-
2b	8,60 (2H,t)	6,15 (2H,s)	4,52 (2H,s)	4,32 (8H,m)	1,92 (12H,s)	3,30 (4H,q)	1,83 (2H,q)	-
2c	8,60 (2H,t)	6,17 (2H,s)	4,50 (2H,s)	4,30 (8H,m)	1,93 (12H,s)	3,23 (4H,q)	1,53 (8H,m)	-
2d	8,53 (2H,t)	6,1113 (2H,s)	4,60 (2H,s)	4,30 (8H,m)	1,94 (12H,s)	3,19 (4H,q)	1,37 (16H,m)	-
2e	8,60 (2H,m)	6,12 (2H,s)	4,47 (2H,s)	4,27 (8H,m)	1,95 (12H,s)	3,23 (4H,m)	- <sup>g</sup>	-
2f	8,60 (2H,d)	6,13 (2H,s)	4,47 (2H,s)	4,33 (8H,m)	1,98 (12H,s)	- <sup>h</sup>	-	-
i	8,72	-	4,48	-	-	3,41	-	-
						3,30		

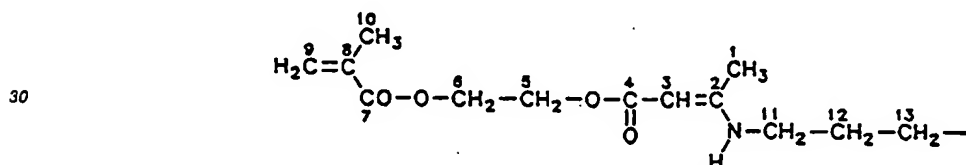
<sup>a</sup> Mit TMS als Standard

<sup>b</sup> CH<sub>3</sub>-CO-: 2,27 (3H,s); <sup>c</sup> -CO-CH<sub>2</sub>-CO-: 3,49 (2H,s) bzw. -CH=C(OH)-: 5,05 (s), wobei der abschätzbare Enol-Gehalt ca. 10% beträgt; <sup>d</sup> -CH<sub>2</sub>-OH: 3,73 (2H,t); CH<sub>2</sub>-OH: 2,92 (1H,s); <sup>e</sup> (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N: 2,40-2,65 (6H,m); -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-: 3,75 (3H,t); <sup>f</sup> NH<sub>3</sub><sup>+</sup>: 7,67 (3H); <sup>g</sup> -CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>/CHCH<sub>3</sub>-: 0,93-1,50 (14H,m); <sup>h</sup> -N-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O: 3,35-3,83 (21H,m); -CH-CH<sub>3</sub>: 1,03-1,33 (21H,m); <sup>i</sup> Diethyl-(ethylenbis-3-aminocrotonat)

Tab. 5:  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Daten ausgewählter Enamine<sup>a</sup>.

5

Verbind.	Chemische Verschiebung der C-Atome (ppm) <sup>b</sup>											
	1	2	3	4	5,6	7	8	9	10	11	12	13
1a	19,4	162,5	81,3	170,1	63,3 60,2	167,2	136,2	125,7	18,3	42,7	32,5	20,0 <sup>c</sup>
2a	19,3	161,8	83,2	170,0	63,0 60,4	167,3	136,1	125,8	18,3	43,8	-	-
2b	19,4	162,3	82,4	170,1	63,1 60,3	167,3	136,1	125,8	18,3	39,9	31,0	-
2c	19,4	162,5	81,5	170,1	63,2 60,2	167,3	136,1	125,2	18,3	42,9	30,3	26,5
2d	19,4	162,5	81,4	170,1	63,2 60,1	167,3	136,2	125,7	18,3	43,1	30,4	29,4 <sup>d</sup>
AAEMA	30,1	200,3 <sup>d</sup>	49,8 <sup>c</sup>	166,9	62,9 62,2	167,1	136,0	126,1	18,2	-	-	-

25 <sup>a</sup> Mit TMS als Standard<sup>b</sup>

35 <sup>c</sup> CH<sub>3</sub>: 13,8; <sup>d</sup> C=O, C-OH (Enol): 176,2; <sup>e</sup> CH<sub>2</sub>, CH= (Enol): 89,4  
<sup>d</sup> C-Atome: 14: 29,3; 15: 26,8

40

**Beispiel 7**Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen zur Herstellung von Dentalwerkstoffen:

45

## 1) Feste Füllungsmaterialien;

- (a) 31,7 Gewichtsteile des Enamins aus AAEMA und 2,2,4-Trimethylhexamethylenediamin (Monomer 2e)  
 (b) 7,8 Gewichtsteile Decandiolmethacrylat,  
 (c) 41,3 Gewichtsteile silanisierter pyrogene Kieselsäure (AEROSIL® Ox-50 der Degussa AG) und  
 50 (d) 18,6 Gewichtsteile röntgenopakes YbF<sub>3</sub>

55

vermischt man mit 0,3 Gewichtsteilen Campherchinon (CC), 0,5 Gewichtsteilen N,N-(2-Cyanoethyl)methylanilin (CEMA) und 0,1 Gewichtsteilen Hydrochinonmonomethylether zu einer homogenen Paste. Mit der Masse wurden Prüfkörper hergestellt, die dann mit Hilfe eines handelsüblichen dentalen Bestrahlungsgeräts 2 Minuten lang mit sichtbarem Licht einer Wellenlänge von > 400 nm ausgehärtet wurden. Die nach 24 Stunden bzw. 7 Tagen Wasserlagerung der Probekörper bestimmte Biegefestigkeit lag bei 66 bzw. 60 MPa, während der E-Modul 3100 bzw. 3380 MPa betrug. Dabei wurde ein Polymerisationsentwurf von 5,9 Vol.-% beobachtet und eine Durchhärtungstiefe von 4,9 mm erreicht.

Mit den erfindungsgemäßen Enaminen sind somit in besonders geeigneter Weise Füllungskompositmaterialien

lien zugänglich.

## 2) Elastisches Matrixpolymer für temporäre Füllungsmaterialien:

Das Monomer 1a wurde zunächst mit dem Photoinitiatorsystem CC (0,3 Gew.-%) und CEMA (0,5 Gew.-%) versetzt, und man stellte damit durch Photopolymerisation Normstäbe für den Zugversuch (DIN 53504) her. Die Bestimmung der Reißfestigkeit bzw. Reißdehnung ergab Werte von 1,9 MPa bzw. 720 %, was die sehr guten elastischen Eigenschaften des Materials zum Ausdruck bringt.

Eine Variation der elastischen Eigenschaften war durch Copolymerisation mit geeigneten Vernetzermomeren, wie z.B. TGDMA, sowie durch Zugabe entsprechender partikulärer Füllstoffe, wie z.B. hochdisperse Fällungskieselsäure oder Calciumhydroxid, möglich, so daß mit den erfindungsgemäßen Enaminen temporäre Füllungsmaterialien sowie Unterfütterungs- oder Unterfüllungsmaterialien erhalten werden konnten.

### Beispiel 8

#### Polymeranaloge Umsetzungen der erfindungsgemäßen Verbindungen:

Durch radikalische Polymerisation von Methacryloxyethyl-3-N-butylamonocrotonat (Monomer 1a; 1,0 mol/l) in Tetrahydrofuran (THF) in Gegenwart von Azobisisobutyronitril (AIBN) (0,05 mol/l) wurde nach 2 Stunden das entsprechende Poly(1a) mit einer zahlenmittleren Molmasse von 62800 g/mol (GPC, kalibriert mit PMMA-Standards) erhalten.

Die spektroskopische Charakterisierung des isolierten Polymeren zeigte, daß durch die Polymerisation des monomeren Enamins 1a nur die Signale der Methacrylat-Doppelbindung verschwunden waren, während die Enamin-Struktur erhalten blieb. So fehlten z.B. im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Poly(1a) die Signale der Vinylprotonen, und die Kernresonanzen der anderen Protonen, wie z.B. der NH-(8,60 ppm; 1H; t) (-CH=) (4,50; 1H, s), (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) (4, 18; 4H; m) oder der CH<sub>3</sub>-Gruppen (1,95; 6H; s/0,93; 3H, s) waren sichtbar. Darüber hinaus war auch im IR-Spektrum von Poly(1a) die Absorptionsbande der Valenzschwingung der Enaminbande bei 1606 cm<sup>-1</sup> vorhanden.

Von dem so erhaltenen Poly(1a) wurde eine 5 %ige Lösung in THF hergestellt, zu der man eine äquimolare Menge Acrylnitril und 0,05 Gew.-% Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (Katalysator) unter Rühren bei Raumtemperatur zugab. Nach weiteren 4 Stunden Rühren wurde das modifizierte Polymer in Methanol ausgefällt, mit Methanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Feinvakuum getrocknet. Die Elementaranalyse des durch polymeranaloge Michael-Addition mit Acrylnitril modifiziertem Poly(1a) ergab einen Stickstoffgehalt von 7,72 %, woraus sich ein Umsetzungsgrad der Enamingruppen von 68,8 % berechnen läßt.

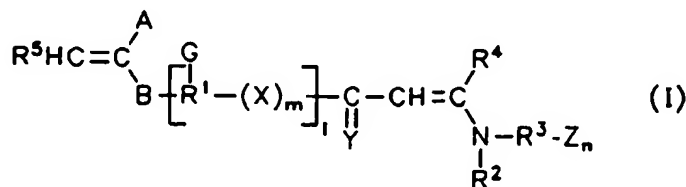
### Beispiel 9

#### Herstellung einer festen Kunststoffmatrix über eine 2-Phasen-Härtung

Zu 10 g einer Mischung von acetoacetyliertem Bis-GMA (9,75 mmol) und TGDMA (17,46 mmol) fügte man als Photoinitiatorsystem CC (0,3 Gew.-%) und CEMA (0,5 Gew.-%) hinzu und tropfte unter schnellem Rühren eine äquimolare Menge Ethylendiamin (9,75 mmol) bei Raumtemperatur zu. Innerhalb von 10 Minuten stieg die bei 30°C bestimmte Viskosität der Ausgangsmischung von 190 mPas auf den über 63-fachen Wert von 12100 mPas an. Anschließend wurde die hochviskose Monomermasse 3 Minuten lang mit sichtbarem Licht einer Wellenlänge von > 400 nm bestrahlt, wobei ein fester Kunststoff mit einer Shore-D-Härte von 55 erhalten wurde.

### Patentansprüche

1. Polymerisierbare Verbindung der allgemeinen Formel (I),



wobei

l eine ganze Zahl  $\geq 1$  ist,

m und n jeweils 0 oder 1 sind,

und

A Wasserstoff oder Alkyl,

B COO, CONH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> oder Arylen,

R<sup>1</sup> Alkyl, Oxyalkyl, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> oder Arylen,

R<sup>2</sup> Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

R<sup>3</sup> Wasserstoff, Alkyl oder Aryl bedeutet, wenn n = 0 ist,

R<sup>3</sup> Alkyl oder Arylen bedeutet, wenn n = 1 ist,

wobei

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten,

R<sup>4</sup> Alkyl,

R<sup>5</sup> Wasserstoff, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub>Alkyl oder CN,

G Wasserstoff bedeutet,

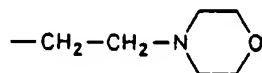
X Sauerstoff, Schwefel oder Imino,

Y Sauerstoff oder Schwefel

bedeuten und

Z für eine oder mehrere funktionelle Gruppen steht, ausgenommen Verbindungen, bei denen die Gruppe -NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>Z<sub>n</sub> für -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -N[CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> oder -NH(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) steht.

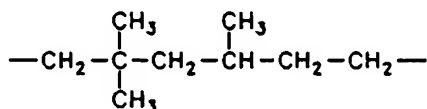
2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Alkyl und Alkylen für gesättigte und/oder ungesättigte Kohlenwasserstoff-Reste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen stehen, wobei die Alkyl- und Alkylen-Gruppen untereinander jeweils gleich oder verschieden sein können.
3. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Alkyl und Alkylen für gesättigte und/oder ungesättigte Kohlenwasserstoff-Reste mit mehr als 12 Kohlenstoffatomen stehen, wobei die Alkyl- und Alkylen-Gruppen untereinander jeweils gleich oder verschieden sein können.
4. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß l = m = 1 und n = 0 ist und A Methyl, B COO, R<sup>1</sup> C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> Wasserstoff, R<sup>4</sup> Methyl, R<sup>5</sup> Wasserstoff, X und Y Sauerstoff bedeuten und R<sup>3</sup> für einen Substituenten aus der Gruppe bestehend aus Butyl, Hexyl, Octyl und Dodecyl steht.
5. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß l = m = 1 ist und A Methyl, B COO, R<sup>1</sup> C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> Wasserstoff, R<sup>4</sup> Methyl, R<sup>5</sup> Wasserstoff, X und Y Sauerstoff bedeuten und R<sup>3</sup>Z entweder 3-Hydroxypropyl oder



ist.

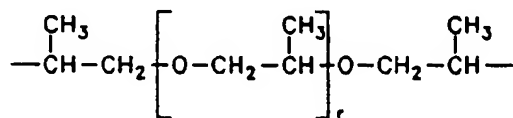
6. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß l = 5, m = 1 und n = 0 ist und A Methyl, B COO, R<sup>1</sup> C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> Butyl, R<sup>3</sup> Wasserstoff, R<sup>4</sup> Methyl, R<sup>5</sup> Wasserstoff und X und Y Sauerstoff bedeuten.
7. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß l = m = n = 1 ist und A Methyl, B COO, R<sup>1</sup> C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> Wasserstoff, R<sup>4</sup> Methyl, R<sup>5</sup> Wasserstoff, X und Y Sauerstoff bedeuten und R<sup>3</sup>Z' der Gruppe -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CHZ-COOH entspricht, wobei Z' für die funktionelle Gruppe NH<sub>2</sub> oder für Wasserstoff steht.
8. Photopolymerisierbare Verbindung, bei der die Verbindung mindestens zwei Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) enthält, in welcher l, m, n, A, B, R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, aber G und/oder R<sup>2</sup> die Struktureinheiten verknüpfende Brückensubstituenten sind.
9. Verbindung nach Anspruch 8, bei der die Verbindung zwei Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) umfaßt, in denen l = m = 1 und n = 0 ist, wobei A Methyl, B COO, R<sup>1</sup> C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>3</sup> Wasserstoff, R<sup>4</sup> Methyl, R<sup>5</sup> Wasserstoff und X und Y Sauerstoff bedeuten und R<sup>2</sup> für den beide Struktureinheiten verknüpfenden Brückensubstituenten -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-CH<sub>2</sub>- steht, wobei r entweder 0, 1, 4 oder 8 ist.
10. Verbindung nach Anspruch 8, bei der die Verbindung zwei Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) umfaßt,

wobei  $l = m = 1$  und  $n = 0$  ist, A Methyl, B COO,  $R^1$   $C_2H_5$ ,  $R^3$  Wasserstoff,  $R^4$  Methyl,  $R^5$  Wasserstoff und X und Y Sauerstoff bedeuten und  $R^2$  für den beide Struktureinheiten verknüpfenden Brückensubstituenten



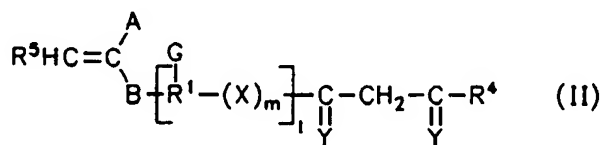
steht.

11. Verbindung nach Anspruch 8, bei der die Verbindung zwei Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) umfaßt, wobei  $l = m = 1$  und  $n = 0$  ist, A Methyl, B COO,  $R^1$   $C_2H_5$ ,  $R^3$  Wasserstoff,  $R^4$  Methyl,  $R^5$  Wasserstoff und X und Y Sauerstoff bedeuten und  $R^2$  für den Brückensubstituenten



steht, wobei  $r \geq 1$  ist.

12. Verbindung nach Anspruch 11, wobei  $r = 5$  ist.
13. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei die polymerisierbare Verbindung ein Monomer ist.
14. Verbindung nach Anspruch 8, wobei die polymerisierbare Verbindung ein Präpolymer ist.
15. Verfahren zur Herstellung der Verbindung nach einem der Ansprüche 1, 2, 3 oder 8, bei dem man die Verbindung der allgemeinen Formel (II)

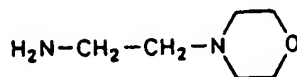


mit einem primären Amin der allgemeinen Formel  $\text{NH}_2\text{R}^2$ , mit einem sekundären Amin der allgemeinen Formel  $\text{NHR}^2\text{R}^3$ , mit einem funktionalisierten Amin der allgemeinen Formel  $\text{NHR}^2(\text{R}^3\text{Z}_n)$  oder mit einem Diamin der allgemeinen Formel  $\text{H}(\text{R}^3)\text{N}-\text{R}^2-\text{N}(\text{R}^3)\text{H}$  oder  $\text{H}(\text{R}^3\text{Z}_n)\text{N}-\text{R}^2-\text{N}(\text{R}^3\text{Z}_n)\text{H}$  umgesetzt, wobei  $l, m, n, A, B, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, X, Y, Z$  und  $G$  die oben angegebene Bedeutung haben, ausgenommen  $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{NH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$  oder  $\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ .

16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei die Verbindung der allgemeinen Formel (II) 2-Acetoacetoxyethylmethacrylat ist.
17. Verfahren nach Anspruch 15, wobei die Verbindung der allgemeinen Formel (II) PEG-200-(2-Acetoacetoxyethylmethacrylat) ist.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17, wobei als primäres Amin Butylamin, Hexylamin, Octylamin oder Dodecylamin verwendet wird.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17, wobei als funktionalisiertes Amin 3-Amino-propan-1-ol verwendet wird.

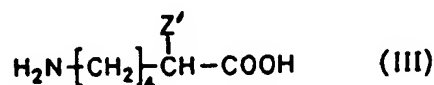


20. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17, wobei als funktionalisiertes Amin



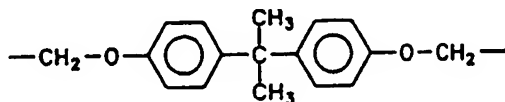
verwendet wird.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17, wobei als funktionalisiertes Amin eine Verbindung der allgemeinen Formel (III)



verwendet wird, wobei Z' Wasserstoff oder NH<sub>2</sub> bedeutet.

22. Verfahren nach Anspruch 15, wobei die Verbindung der allgemeinen Formel (II) aus zwei 2-Acetoacetoxyethylmethacrylat-Gruppen besteht, wobei der Brückensubstituent G



ist.

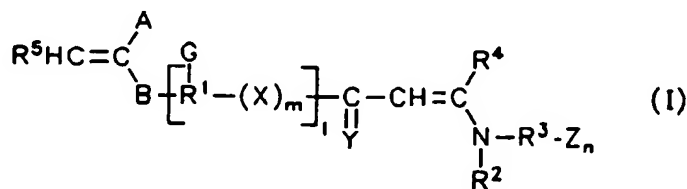
23. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß als Diamin eine Verbindung der allgemeinen Formel (IV)



verwendet wird, wobei

der Brückensubstituent R<sup>2</sup> aus der Gruppe bestehend aus -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>- oder -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-(OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>))<sub>q</sub>-OCH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)- ausgewählt wird, wobei r 0, 1, 4 oder 8 und q eine ganze Zahl größer 1 ist.

24. Verwendung einer polymerisierbaren Verbindung mit mindestens einer Struktureinheit der allgemeinen Formel (I),

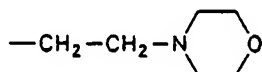


wobei

l eine ganze Zahl ≥ 1 ist,  
m und n jeweils 0 oder 1 sind,  
und

A Wasserstoff oder Alkyl,  
 B COO, CONH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> oder Arylen,  
 R<sup>1</sup> Alkyl, Oxyalkyl, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> oder Aryl,  
 R<sup>2</sup> Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,  
 R<sup>3</sup> Wasserstoff, Alkyl oder Aryl bedeutet, wenn n = 0 ist,  
 R<sup>3</sup> Alkyl oder Aryl bedeutet, wenn n = 1 ist,  
 wobei  
 R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten,  
 R<sup>4</sup> Alkyl,  
 R<sup>5</sup> Wasserstoff, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub>Alkyl oder CN,  
 G Wasserstoff bedeutet,  
 X Sauerstoff, Schwefel oder Imino,  
 Y Sauerstoff oder Schwefel  
 bedeuten und  
 Z für eine oder mehrere funktionelle Gruppen steht,  
 zur Herstellung von Dentalmaterialien.

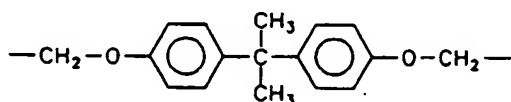
25. Verwendung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß Alkyl und Alkylen für gesättigte und/oder ungesättigte Kohlenwasserstoff-Reste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen stehen, wobei die Alkyl- und Alkylen-Gruppen untereinander jeweils gleich oder verschieden sein können.
26. Verwendung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß Alkyl und Alkylen für gesättigte und/oder ungesättigte Kohlenwasserstoff-Reste mit mehr als 12 Kohlenstoffatomen stehen, wobei die Alkyl- und Alkylen-Gruppen untereinander jeweils gleich oder verschieden sein können.
27. Verwendung nach Anspruch 24 oder 25, dadurch gekennzeichnet, daß l = m = 1 und n = 0 ist und A Methyl, B COO, R<sup>1</sup> C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> Wasserstoff, R<sup>4</sup> Methyl, R<sup>5</sup> Wasserstoff, X und Y Sauerstoff bedeuten und R<sup>3</sup> für einen Substituenten aus der Gruppe bestehend aus Butyl, Hexyl, Octyl und Dodecyl steht.
28. Verwendung nach Anspruch 24 oder 25, dadurch gekennzeichnet, daß l = m = 1 ist und A Methyl, B COO, R<sup>1</sup> C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> Wasserstoff, R<sup>4</sup> Methyl, R<sup>5</sup> Wasserstoff, X und Y Sauerstoff bedeuten und R<sup>3</sup>Z entweder 3-Hydroxypropyl oder



ist.

29. Verwendung nach Anspruch 24 oder 25, dadurch gekennzeichnet, daß l = 5, m = 1 und n = 0 ist und A Methyl, B COO, R<sup>1</sup> C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> Butyl, R<sup>3</sup> Wasserstoff, R<sup>4</sup> Methyl, R<sup>5</sup> Wasserstoff und X und Y Sauerstoff bedeuten.
30. Verwendung nach Anspruch 24 oder 25, dadurch gekennzeichnet, daß l = m = n = 1 ist und A Methyl, B COO, R<sup>1</sup> C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> Wasserstoff, R<sup>4</sup> Methyl, R<sup>5</sup> Wasserstoff, X und Y Sauerstoff bedeuten und R<sup>3</sup>Z' der Gruppe -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CHZ'-COOH entspricht, wobei Z für die funktionelle Gruppe NH<sub>2</sub> oder für Wasserstoff steht.
31. Verwendung nach Anspruch 24, bei der die Verbindung mindestens zwei Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) enthält, in welcher l, m, n, A, B, R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, aber G und/oder R<sup>2</sup> die Struktureinheiten verknüpfende Brückensubstituenten sind.

32. Verwendung nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß der Brückensubstituent G

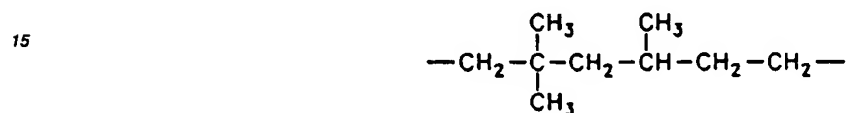


ist.

33. Verwendung nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß der Brückensubstituent  $R^2$  aus der Gruppe bestehend aus  $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_r-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  oder  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_q\text{OCH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$  ausgewählt wird, wobei  $r$  0, 1, 4 oder 8 und  $q$  eine ganze Zahl größer 1 ist.

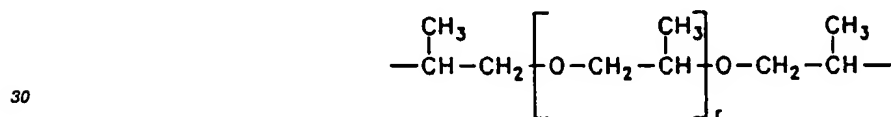
5 34. Verwendung nach Anspruch 31, bei der die Verbindung zwei Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) umfaßt, in denen  $l = m = 1$  und  $n = 0$  ist, wobei A Methyl, B COO,  $R^1$   $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $R^3$  Wasserstoff,  $R^4$  Methyl,  $R^5$  Wasserstoff und X und Y Sauerstoff bedeuten und  $R^2$  für den beide Struktureinheiten verknüpfenden Brückensubstituenten  $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_r-\text{CH}_2-$  steht, wobei  $r$  entweder 0, 1, 4 oder 8 ist.

10 35. Verwendung nach Anspruch 31, bei der die Verbindung zwei Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) umfaßt, wobei  $l = m = 1$  und  $n = 0$  ist, A Methyl, B COO,  $R^1$   $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $R^3$  Wasserstoff,  $R^4$  Methyl,  $R^5$  Wasserstoff und X und Y Sauerstoff bedeuten und  $R^2$  für den beide Struktureinheiten verknüpfenden Brückensubstituenten



20 steht.

36. Verwendung nach Anspruch 31, bei der die Verbindung zwei Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) umfaßt, wobei  $l = m = 1$  und  $n = 0$  ist, A Methyl, B COO,  $R^1$   $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $R^3$  Wasserstoff,  $R^4$  Methyl,  $R^5$  Wasserstoff und X und Y Sauerstoff bedeuten und  $R^2$  für den Brückensubstituenten



steht, wobei  $r \geq 1$  ist.

35 37. Verwendung nach Anspruch 36, wobei  $r = 5$  ist.

38. Verwendung nach einem der Ansprüche 24 bis 37, wobei die polymerisierbare Verbindung ein Monomer ist.

40 39. Verwendung nach Anspruch 31, wobei die polymerisierbare Verbindung ein Präpolymer ist.

40. Verwendung nach einem der Ansprüche 24 bis 39, wobei das Dentalmaterial ein Homo- oder Copolymer ist.

41. Verwendung nach einem der Ansprüche 24 bis 39, wobei das Dentalmaterial ein Komposit-Material ist.

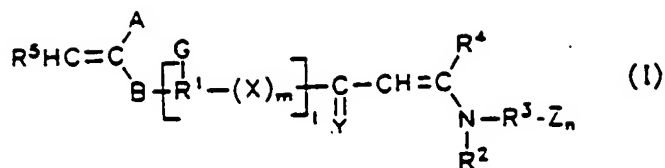
42. Verwendung nach einem der Ansprüche 24 bis 39, wobei das Dentalmaterial ein Abformmaterial, ein Füllungsma-  
terial, ein temporäres Füllungsmaterial, ein Unterfüllungsmaterial oder ein Unterfütterungsmaterial ist.

43. Verwendung nach einem der Ansprüche 24 bis 42, wobei die Verbindung durch Strahlung polymerisiert wird.

44. Verwendung der Verbindung nach einem der Ansprüche 8 bis 12 und 14 als Vernetzer, wobei G Wasserstoff ist und die Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) über Brückensubstituenten  $R^2$  miteinander verknüpft sind.

## Claims

55 1. Polymerizable compound of the general formula (I)



where

l is a whole number  $\geq 1$ ,

m and n are each 0 or 1,

and

A is hydrogen or alkyl,

B is COO, CONH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> or arylene,

R<sup>1</sup> is alkylene, oxyalkylene, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> or arylene,

R<sup>2</sup> is hydrogen, alkyl or aryl,

R<sup>3</sup> is hydrogen, alkyl or aryl when n = 0,

R<sup>3</sup> is alkylene or arylene when n = 1,

where

R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> are not hydrogen at the same time,

R<sup>4</sup> is alkyl,

R<sup>5</sup> is hydrogen, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub>alkyl or CN,

G is hydrogen,

X is oxygen, sulphur or imino,

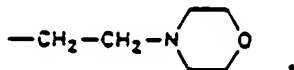
Y is oxygen or sulphur

and

Z is one or more functional groups,

with the exception of compounds in which the group -NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>Z<sub>n</sub> is -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -N[CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> or -NH(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH).

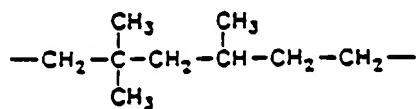
2. Compound according to Claim 1, characterized in that alkyl and alkylene are saturated and/or unsaturated hydrocarbon radicals having 1 to 12 carbon atoms, where the alkyl and alkylene groups can be the same as or different from one another in each case.
3. Compound according to Claim 1, characterized in that alkyl and alkylene are saturated and/or unsaturated hydrocarbon radicals having more than 12 carbon atoms, where the alkyl and alkylene groups can be the same as or different from one another in each case.
4. Compound according to Claim 1 or 2, characterized in that l = m = 1 and n = 0 and A is methyl, B is COO, R<sup>1</sup> is C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> is hydrogen, R<sup>4</sup> is methyl, R<sup>5</sup> is hydrogen, X and Y are oxygen and R<sup>3</sup> is a substituent from the group consisting of butyl, hexyl, octyl and dodecyl.
5. Compound according to Claim 1 or 2, characterized in that l = m = 1 and A is methyl, B is COO, R<sup>1</sup> is C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> is hydrogen, R<sup>4</sup> is methyl, R<sup>5</sup> is hydrogen, X and Y are oxygen and R<sup>3</sup>Z is either 3-hydroxypropyl or



6. Compound according to Claim 1 or 2, characterized in that l = 5, m = 1 and n = 0 and A is methyl, B is COO, R<sup>1</sup> is C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> is butyl, R<sup>3</sup> is hydrogen, R<sup>4</sup> is methyl, R<sup>5</sup> is hydrogen and X and Y are oxygen.
7. Compound according to Claim 1 or 2, characterized in that l = m = n = 1 and A is methyl, B is COO, R<sup>1</sup> is C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>2</sup>

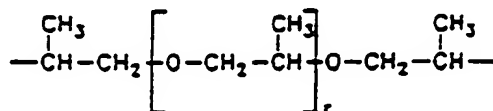
is hydrogen,  $R^4$  is methyl,  $R^5$  is hydrogen, X and Y are oxygen and  $R^3Z'$  corresponds to the group  $-(CH_2)_4-CHZ-COOH$ , where  $Z'$  is the functional group  $NH_2$  or is hydrogen.

8. Photopolymerizable compound, where the compound contains at least two structural units of the general formula (I) in which l, m, n, A, B,  $R^1$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ , X, Y and Z have the meaning given above but G and/or  $R^2$  are bridging substituents linking the structural units.
9. Compound according to Claim 8, where the compound includes two structural units of the general formula (I) in which l = m = 1 and n = 0, where A is methyl, B is COO,  $R^1$  is  $C_2H_4$ ,  $R^3$  is hydrogen,  $R^4$  is methyl,  $R^5$  is hydrogen and X and Y are oxygen and  $R^2$  represents the bridging substituent  $-CH_2-(CH_2)_r-CH_2-$  linking both structural units, where r is either 0, 1, 4 or 8.
10. Compound according to Claim 8, where the compound includes two structural units of the general formula (I) in which l = m = 1 and n = 0, A is methyl, B is COO,  $R^1$  is  $C_2H_4$ ,  $R^3$  is hydrogen,  $R^4$  is methyl,  $R^5$  is hydrogen and X and Y are oxygen and  $R^2$  is the bridging constituent



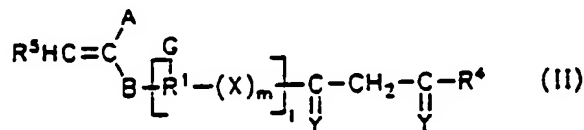
linking both structural units.

11. Compound according to Claim 8, where the compound includes two structural units of the general formula (I) in which l = m = 1 and n = 0, A is methyl, B is COO,  $R^1$  is  $C_2H_4$ ,  $R^3$  is hydrogen,  $R^4$  is methyl,  $R^5$  is hydrogen and X and Y are oxygen and  $R^2$  is the bridging constituent



where r is  $\geq 1$ .

12. Compound according to Claim 11, where r = 5.
13. Compound according to one of Claims 1 to 12, where the polymerizable compound is a monomer.
14. Compound according to Claim 8, where the polymerizable compound is a prepolymer.
15. Process for the preparation of the compound according to one of Claims 1, 2, 3 or 8, in which the compound of the general formula (II)



is reacted with a primary amine of the general formula  $NH_2R^2$ , with a secondary amine of the general formula  $NHR^2R^3$ , with a functionalized amine of the general formula  $NHR^2(R^3Z_n)$  or with a diamine of the general formula  $H(R^3Z_n)N-R^2-N(R^3Z_n)H$  or  $H(R^3Z_n)N-R^2-N(R^3Z_n)H$ , where l, m, n, A, B,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ , X, Y, Z and G have the meaning given above, with the exception of  $NH(CH_3)_2$ ,  $NH[CH(CH_3)_2]_2$  or  $NH_2(CH_2CH_2OH)$ .

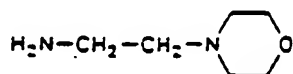
16. Process according to Claim 15, where the compound of the general formula (II) is 2-acetoacetoxyethyl methacrylate.

17. Process according to Claim 15, where the compound of the general formula (II) is PEG 200-(2-acetoacetoxy methacrylate).

18. Process according to one of Claims 15 to 17, where butylamine, hexylamine, octylamine or dodecylamine is used as primary amine.

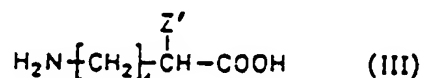
19. Process according to one of Claims 15 to 17, where 3-aminopropan-1-ol is used as functionalized amine.

20. Process according to one of Claims 15 to 17, where



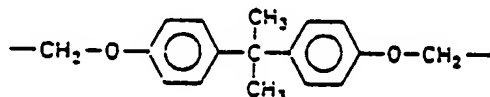
is used as functionalized amine.

21. Process according to one of Claims 15 to 17, where a compound of the general formula (III)



where Z' is hydrogen or NH<sub>2</sub> is used as functionalized amine.

22. Process according to Claim 15, where the compound of the general formula (II) consists of two 2-acetoacetoxyethyl methacrylate groups, where the bridging substituent G is



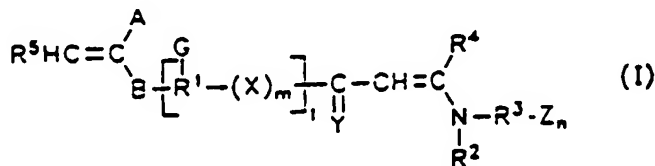
23. Process according to Claim 15, characterized in that as diamine a compound of the general formula (IV)



is used, where

the bridging substituent R<sup>2</sup> is selected from the group consisting of -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, or -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-(OCH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>))<sub>q</sub>-OCH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, where r is 0, 1, 4 or 8 and q is a whole number greater than 1.

24. Use of a polymerizable compound having at least one structural unit of the general formula (I)



where

l is a whole number  $\geq 1$ ,

m and n are each 0 or 1,  
and

A is hydrogen or alkyl,

B is COO, CONH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> or arylene,

R<sup>1</sup> is alkylene, oxyalkylene, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> or arylene,

R<sup>2</sup> is hydrogen, alkyl or aryl,

R<sup>3</sup> is hydrogen, alkyl or aryl when n = 0,

R<sup>3</sup> is alkylene or arylene when n = 1,

where

R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> are not hydrogen at the same time,

R<sup>4</sup> is alkyl,

R<sup>5</sup> is hydrogen, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub>alkyl or CN,

G is hydrogen,

X is oxygen, sulphur or imino,

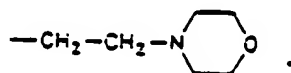
Y is oxygen or sulphur

and

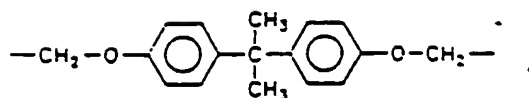
Z is one or more functional groups

for the production of dental materials.

25. Use according to Claim 24, characterized in that alkyl and alkylene are saturated and/or unsaturated hydrocarbon radicals having 1 to 12 carbon atoms, where the alkyl and alkylene groups can be the same as or different from one another in each case.
26. Use according to Claim 24, characterized in that alkyl and alkylene are saturated and/or unsaturated hydrocarbon radicals having more than 12 carbon atoms, where the alkyl and alkylene groups can be the same as or different from one another in each case.
27. Use according to Claim 24 or 25, characterized in that l = m = 1 and n = 0 and A is methyl, B is COO, R<sup>1</sup> is C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> is hydrogen, R<sup>4</sup> is methyl, R<sup>5</sup> is hydrogen, X and Y are oxygen and R<sup>3</sup> is a substituent from the group consisting of butyl, hexyl, octyl and dodecyl.
28. Use according to Claim 24 or 25, characterized in that l = m = 1 and A is methyl, B is COO, R<sup>1</sup> is C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> is hydrogen, R<sup>4</sup> is methyl, R<sup>5</sup> is hydrogen, X and Y are oxygen and R<sup>3</sup>Z is either 3-hydroxypropyl or



29. Use according to Claim 24 or 25, characterized in that l = 5, m = 1 and n = 0 and A is methyl, B is COO, R<sup>1</sup> is C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> is butyl, R<sup>3</sup> is hydrogen, R<sup>4</sup> is methyl, R<sup>5</sup> is hydrogen and X and Y are oxygen.
30. Use according to Claim 24 or 25, characterized in that l = m = n = 1 and A is methyl, B is COO, R<sup>1</sup> is C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> is hydrogen, R<sup>4</sup> is methyl, R<sup>5</sup> is hydrogen, X and Y are oxygen and R<sup>3</sup>Z' corresponds to the group -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, where Z' is the functional group NH<sub>2</sub> or is hydrogen.
31. Use according to Claim 24, where the compound contains at least two structural units of the general formula (I) in which l, m, n, A, B, R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, X, Y and Z have the meaning given above but G and/or R<sup>2</sup> are bridging substituents linking the structural units.
32. Use according to Claim 31, characterized in that the bridging substituent G is



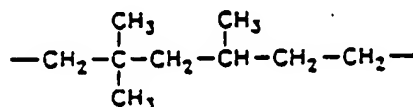
5

33. Use according to Claim 31, characterized in that the bridging substituent  $R^2$  is selected from the group consisting of  $\text{---CH}_2\text{---}(\text{CH}_2)_r\text{---CH}_2\text{---}$ ,  $\text{---CH}_2\text{---C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$  or  $\text{---CH}(\text{CH}_3)\text{---CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_q\text{OCH}_2\text{---CH}(\text{CH}_3)\text{---}$ , where  $r$  is 0, 1, 4 or 8 and  $q$  is a whole number greater than 1.

34. Use according to Claim 31, where the compound includes two structural units of the general formula (I) in which  $l = m = 1$  and  $n = 0$ , where A is methyl, B is COO,  $R^1$  is  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $R^3$  is hydrogen,  $R^4$  is methyl,  $R^5$  is hydrogen and X and Y are oxygen and  $R^2$  represents the bridging substituent  $\text{---CH}_2\text{---}(\text{CH}_2)_r\text{---CH}_2\text{---}$  linking both structural units, where  $r$  is either 0, 1, 4 or 8.

35. Use according to Claim 31, where the compound includes two structural units of the general formula (I) in which  $l = m = 1$  and  $n = 0$ , A is methyl, B is COO,  $R^1$  is  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $R^3$  is hydrogen,  $R^4$  is methyl,  $R^5$  is hydrogen and X and Y are oxygen and  $R^2$  is the bridging constituent

25

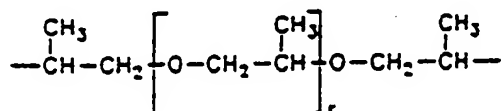


linking both structural units.

30

36. Use according to Claim 31, where the compound includes two structural units of the general formula (I) in which  $l = m = 1$  and  $n = 0$ , A is methyl, B is COO,  $R^1$  is  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $R^3$  is hydrogen,  $R^4$  is methyl,  $R^5$  is hydrogen and X and Y are oxygen and  $R^2$  is the bridging constituent

35



40

where  $r \geq 1$ .

37. Use according to Claim 36, where  $r = 5$ .

45

38. Use according to one of Claims 24 to 37, where the polymerizable compound is a monomer.

39. Use according to Claim 31, where the polymerizable compound is a prepolymer.

50

40. Use according to one of Claims 24 to 39, where the dental material is a homopolymer or copolymer.

41. Use according to one of Claims 24 to 39, where the dental material is a composite material.

55

42. Use according to one of Claims 24 to 39, where the dental material is an impression material, a filling material, a temporary filling material, a relining material or an interfacing material.

43. Use according to one of Claims 24 to 42, where the compound is polymerized by radiation.

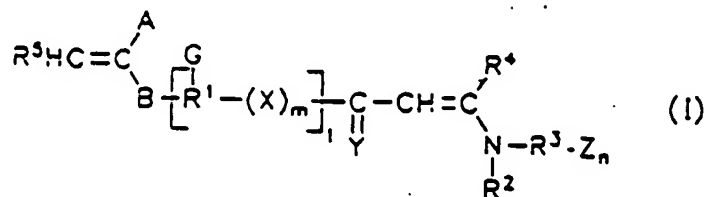
44. Use of the compound according to one of Claims 8 to 12 and 14 as crosslinking agent, where G is hydrogen and



the structural units of the general formula (I) are linked to one another by way of bridging substituents R<sup>2</sup>.

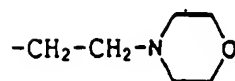
# Revendications

1. Composés polymérisables de formule générale (I)



dans laquelle,

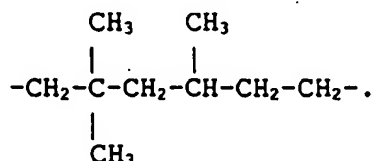
- l est un nombre entier  $\geq 1$ ,  
 m et n sont respectivement 0 ou 1,  
 et  
 A est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle,  
 B est un groupe COO, CONH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> ou arylène,  
 R<sup>1</sup> est un groupe alkylène, oxyalkylène, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> ou arylène,  
 R<sup>2</sup> est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou aryle,  
 R<sup>3</sup> représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou aryle, quand n = 0,  
 R<sup>3</sup> représente un groupe alkylène ou arylène, quand n = 1,  
 dans laquelle,  
 R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> ne représentent pas en même temps l'atome d'hydrogène,  
 R<sup>4</sup> représente un groupe alkyle,  
 R<sup>5</sup> représente un atome d'hydrogène, un groupe C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub>alkyle ou CN,  
 G représente un atome d'hydrogène,  
 X un atome d'oxygène, de soufre ou un groupe imino,  
 Y un atome d'oxygène ou de soufre  
 et  
 Z représente un ou plusieurs groupes fonctionnels, excepté les composés dans lesquels le groupe -NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>Z<sub>n</sub> représente -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -N[CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> ou -NH(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH).
2. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les groupes alkyle ou alkylène représentent des radicaux hydrocarbonés saturés ou insaturés avec entre 1 et 12 atomes de carbone, les groupes alkyle et alkylène pouvant être respectivement égaux ou différents entre eux.
3. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les groupes alkyle ou alkylène représentent des radicaux hydrocarbonés saturés ou insaturés avec plus de 12 atomes de carbone, les groupes alkyle et alkylène pouvant être respectivement égaux ou différents entre eux.
4. Composé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l = m = 1 et n = 0 et A représente un groupe méthyle, B COO, R<sup>1</sup> C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> un atome d'hydrogène, R<sup>4</sup> un groupe méthyle, R<sup>5</sup> un atome d'hydrogène, X et Y un atome d'oxygène et R<sup>3</sup> représente un substituant choisi dans le groupe constitué du groupe butyle, hexyle, octyle, et dodécyle.
5. Composé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l = m = 1 et n = 0 et A représente un groupe méthyle, B COO, R<sup>1</sup> C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> un atome d'hydrogène, R<sup>4</sup> un groupe méthyle, R<sup>5</sup> un atome d'hydrogène, X et Y un atome d'oxygène et R<sup>3</sup>Z est soit le 3-hydroxypropyle ou



5

6. Composé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que  $l = 5$ ,  $m = 1$  et  $n = 0$  et A représente un groupe méthyle, B COO,  $R^1$  C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,  $R^2$  un groupe butyle,  $R^3$  un atome d'hydrogène,  $R^4$  un groupe méthyle,  $R^5$  un atome d'hydrogène, X et Y un atome d'oxygène.
7. Composé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que  $l = m = n = 1$  et A représente un groupe méthyle, B COO,  $R^1$  C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,  $R^2$  un atome d'hydrogène,  $R^4$  un groupe méthyle,  $R^5$  un atome d'hydrogène, X et Y un atome d'oxygène et  $R^3Z'$  correspond au groupe  $-(\text{CH}_2)_4-\text{CHZ}'-\text{COOH}$ , Z' représentant un groupe fonctionnel NH<sub>2</sub> ou un atome d'hydrogène.
8. Composé photopolymérisable, dans lequel le composé contient au moins deux motifs de structure de formule générale (I), dans laquelle l, m, n, A, B,  $R^1$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ , X, Y, et Z ont la signification donnée ci-dessus, mais G et/ou  $R^2$  sont les substituants pontants reliant les motifs de structure.
9. Composé selon la revendication 8, dans lequel le composé contient au moins deux motifs de structure de formule générale (I), dans lesquels  $l = m = 1$  et  $n = 0$ , A représentant un groupe méthyle, B COO,  $R^1$  C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,  $R^3$  un atome d'hydrogène,  $R^4$  un groupe méthyle,  $R^5$  un atome d'hydrogène et X et Y un atome d'oxygène et  $R^2$  représentant pour les substituants pontants reliant les deux motifs de structure  $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_r-\text{CH}_2-$ , r étant 0, 1, 4 ou 8.
10. Composé selon la revendication 8, dans lequel le composé contient au moins deux motifs de structure de formule générale (I), l étant  $m = 1$  et  $n = 0$ , A représentant un groupe méthyle, B COO,  $R^1$  C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,  $R^3$  un atome d'hydrogène,  $R^4$  un groupe méthyle,  $R^5$  un atome d'hydrogène et X et Y un atome d'oxygène et  $R^2$  représentant pour les substituants pontants reliant les deux motifs de structure

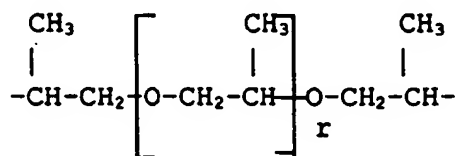
35



40

11. Composé selon la revendication 8, dans lequel le composé contient au moins deux motifs de structure de formule générale (I), l étant  $m = 1$  et  $n = 0$ , A représentant un groupe méthyle, B COO,  $R^1$  C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,  $R^3$  un atome d'hydrogène,  $R^4$  un groupe méthyle,  $R^5$  un atome d'hydrogène et X et Y un atome d'oxygène et  $R^2$  représentant le substituant pontant

50



55

dans lequel  $r \geq 1$ .

12. Composé selon la revendication 11, dans lequel  $r = 5$ .

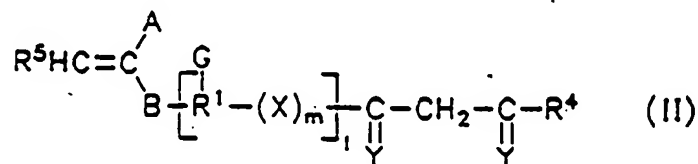
13. Composé selon une des revendications 1 à 12, le composé polymérisable étant un monomère.

14. Composé selon la revendication 8, dans lequel le composé polymérisable est un prépolymère.

15. Procédé de préparation du composés selon une des revendications 1, 2, 3 ou 8, dans lequel on fait réagir le composé de formule générale (II)

5

10



15

avec une amine primaire de formule générale  $\text{NH}_2\text{R}^2$ , avec une amine secondaire de formule générale  $\text{NHR}^2\text{R}^3$ , avec une amine fonctionnalisée de formule générale  $\text{NHR}^2(\text{R}^3\text{Z}_n)$  ou avec une diamine de formule générale  $\text{H}(\text{R}^3)\text{N}-\text{R}^2-\text{N}(\text{R}^3)\text{H}$  ou  $\text{H}(\text{R}^3\text{Z}_n)\text{N}-\text{R}^2-\text{N}(\text{R}^3\text{Z}_n)\text{H}$ , l, m, n, A, B,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ , X, Y, Z et G ayant la signification donnée ci-dessus, à l'exception de  $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{NH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$  ou  $\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ .

20

16. Composé selon la revendication 15, dans lequel le composé de formule générale (II) est le méthacrylate de 2-acétoacétoxyéthyle.

17. Composé selon la revendication 15, dans lequel le composé de formule générale (II) est le (méthacrylate de 2-acétoacétoxy)-PEG-200.

25

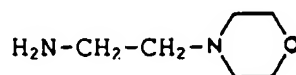
18. Procédé selon une des revendications 15 à 17, dans lequel on utilise comme amine primaire la butylamine, l'hexylamine, l'octylamine ou la dodécylamine.

30

19. Procédé selon une des revendications 15 à 17, dans lequel on utilise comme amine fonctionnalisée le 3-amino-propan-1-ol.

20. Procédé selon une des revendications 15 à 17, dans lequel on utilise comme amine fonctionnalisée

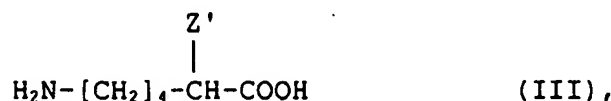
35



40

21. Procédé selon une des revendications 15 à 17, dans lequel on utilise comme amine fonctionnalisée un composé de formule générale (III)

45

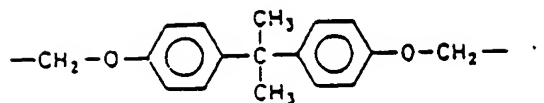


50

Z' représentant un atome d'hydrogène ou un groupe  $\text{NH}_2$ .

22. Procédé selon la revendication 15, dans lequel le composé de formule générale (II) est constitué de deux groupes méthacrylate de 2-acétoacétoxyéthyle, le substituant pontant G étant

55



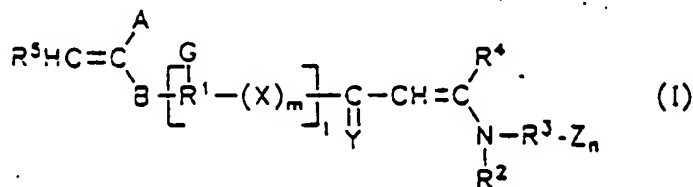
23. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'on utilise comme diamine un composé de formule générale (IV)



dans lequel

le substituant pontant  $\text{R}^2$  est choisi parmi le groupe des radicaux constitué de  $\text{---CH}_2\text{---(CH}_2\text{)}_r\text{---CH}_2\text{---}$ ,  $\text{---CH}_2\text{---C(CH}_3\text{)}_2\text{---CH}_2\text{---CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$  ou  $\text{---CH(CH}_3\text{)---CH}_2\text{(OCH}_2\text{CH(CH}_3\text{))}_q\text{OCH}_2\text{---CH(CH}_3\text{)---}$ ,  $r$  étant 0, 1, 4 ou 8 et  $q$  un nombre entier supérieur à 1.

24. Utilisation d'un composé polymérisable avec au moins un motif de structure de formule générale (I)



dans laquelle,

$l$  est un nombre entier  $\geq 1$ ,

$m$  et  $n$  sont respectivement 0 ou 1,

et

A est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle,

B est un groupe COO, CONH,  $\text{C}_6\text{H}_4$  ou arylène,

$\text{R}^1$  est un groupe alkylène, oxyalkylène,  $\text{C}_6\text{H}_4$  ou arylène,

$\text{R}^2$  est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou aryle,

$\text{R}^3$  représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou aryle, quand  $n = 0$ ,

$\text{R}^3$  représente un groupe alkylène ou arylène, quand  $n = 1$ ,

dans laquelle,

$\text{R}^2$  et  $\text{R}^3$  ne représentent pas en même temps l'atome d'hydrogène,

$\text{R}^4$  représente un groupe alkyle,

$\text{R}^5$  représente un atome d'hydrogène, un groupe  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CO}_2$ alkyle ou CN,

G représente un atome d'hydrogène,

X un atome d'oxygène, de soufre ou un groupe imino,

Y un atome d'oxygène ou de soufre

et

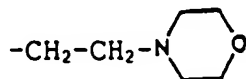
Z représente un ou plusieurs groupes fonctionnels, pour la préparation de matériaux dentaires.

25. Utilisation d'un composé polymérisable selon la revendication 24, caractérisée en ce que les groupes alkyle et alkylène représentent des radicaux hydrocar-bonés saturés et/ou insaturés avec entre 1 et 12 atomes de carbone, les groupes alkyle ou alkylène pouvant être respectivement égaux ou différents entre eux.

26. Utilisation d'un composé polymérisable selon la revendication 24, caractérisée en ce que les groupes alkyle et alkylène représentent des radicaux hydrocar-bonés saturés et/ou insaturés avec plus de 12 atomes de carbone, les

groupes alkyle ou alkylène pouvant être respectivement égaux ou différents entre eux.

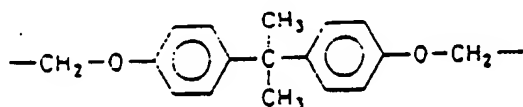
27. Utilisation d'un composé polymérisable selon la revendication 24 ou 25, caractérisée en ce que  $l = m = 1$  et  $n = 0$  et A représente un groupe méthyle, B COO,  $R^1$  C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,  $R^2$  un atome d'hydrogène,  $R^4$  un groupe méthyle,  $R^5$  un atome d'hydrogène, X et Y un atome d'oxygène et  $R^3$  représente un substituant choisi dans le groupe constitué du groupe butyle, hexyle, octyle, et dodécyle.
28. Utilisation d'un composé polymérisable selon la revendication 24 ou 25, caractérisée en ce que  $l = m = 1$  et A représente un groupe méthyle, B COO,  $R^1$  C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,  $R^2$  un atome d'hydrogène,  $R^4$  un groupe méthyle,  $R^5$  un atome d'hydrogène, X et Y un atome d'oxygène et  $R^3Z$  est soit le 3-hydroxypropyle ou



15

29. Utilisation d'un composé polymérisable selon la revendication 24 ou 25, caractérisée en ce que  $l = 5$ ,  $m = 1$  et  $n = 0$  et A représente un groupe méthyle, B COO,  $R^1$  C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,  $R^2$  un groupe butyle,  $R^3$  un atome d'hydrogène,  $R^4$  un groupe méthyle,  $R^5$  un atome d'hydrogène, X et Y un atome d'oxygène.
30. Utilisation d'un composé polymérisable selon la revendication 24 ou 25, caractérisée en ce que  $l = m = n = 1$  et A représente un groupe méthyle, B COO,  $R^1$  C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,  $R^2$  un atome d'hydrogène,  $R^4$  un groupe méthyle,  $R^5$  un atome d'hydrogène, X et Y un atome d'oxygène et  $R^3Z'$  correspond au groupe  $-(\text{CH}_2)_4\text{-CHZ'-COOH}$ , Z' représentant le groupe fonctionnel NH<sub>2</sub> ou un atome d'hydrogène.
31. Utilisation d'un composé polymérisable selon la revendication 24, dans laquelle le composé contient au moins deux motifs de structure de formule générale (I), dans laquelle  $l$ ,  $m$ ,  $n$ , A, B,  $R^1$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ , X, Y, et Z ont la signification donnée ci-dessus, mais G et/ou  $R^2$  sont des substituants pontants reliant les motifs de structure.
32. Utilisation d'un composé polymérisable selon la revendication 31, caractérisée en ce que le substituant pontant G est

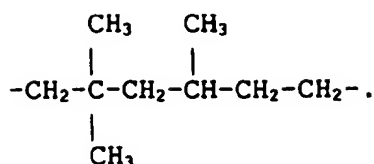
35



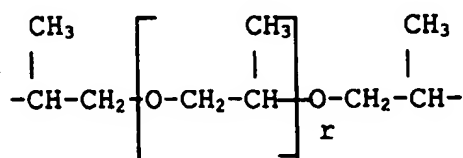
40

33. Utilisation d'un composé polymérisable selon la revendication 31, caractérisée en ce que le substituant pontant  $R^2$  est choisi parmi le groupe des radicaux constitué de  $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_r\text{-CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-CH}_2-$  ou  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_q\text{OCH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)-$ ,  $r$  étant 0, 1, 4 ou 8 et  $q$  un nombre entier supérieur à 1.
34. Utilisation d'un composé polymérisable selon la revendication 31, dans laquelle le composé contient deux motifs de structure de formule générale (I), dans lesquels  $l = m = 1$  et  $n = 0$ , A représentant un groupe méthyle, B COO,  $R^1$  C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,  $R^2$  un atome d'hydrogène,  $R^4$  un groupe méthyle,  $R^5$  un atome d'hydrogène et X et Y un atome d'oxygène et  $R^3$  un substituant pontant  $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_r\text{-CH}_2-$  reliant les deux motifs,  $r$  étant 0, 1, 4 ou 8.
35. Utilisation d'un composé polymérisable selon la revendication 31, dans laquelle le composé contient deux motifs de structure de formule générale (I),  $l$  étant  $m = 1$  et  $n = 0$ , A représentant un groupe méthyle, B COO,  $R^1$  C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,  $R^2$  un atome d'hydrogène,  $R^4$  un groupe méthyle,  $R^5$  un atome d'hydrogène et X et Y un atome d'oxygène et  $R^3$  le substituant pontant reliant les deux motifs de structure

55



36. Utilisation d'un composé polymérisable selon la revendication 31, dans laquelle le composé contient deux motifs de structure de formule générale (I), I étant  $m = 1$  et  $n = 0$ , A représentant un groupe méthyle, B  $\text{COO}$ ,  $\text{R}^1$   $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{R}^2$  un atome d'hydrogène,  $\text{R}^4$  un groupe méthyle,  $\text{R}^5$  un atome d'hydrogène et X et Y un atome d'oxygène et  $\text{R}^3$  le substituant pontant reliant les deux motifs de structure



dans lequel  $r \geq 1$ .

**37. Utilisation d'un composé polymérisable selon la revendication 36, dans laquelle  $r = 5$ .**

**38. Utilisation d'un composé polymérisable selon une des revendications 24 à 37, dans laquelle le composé polymérisable est un monomère.**

**39. Utilisation d'un composé polymérisable selon la revendication 31, dans laquelle le composé polymérisable est un prépolymère.**

40. Utilisation d'un composé polymérisable selon une des revendications 24 à 39, dans laquelle le matériau dentaire est un homo- ou un co-polymère.

41. Utilisation d'un composé polymérisable selon une des revendications 24 à 39, dans laquelle le matériau dentaire est un matériau composite.

**42. Utilisation d'un composé polymérisable selon une des revendications 24 à 39, dans laquelle le matériau dentaire est un matériau de moulage, un matériau de remplissage, un matériau de remplissage temporaire, un matériau de sous-remplissage ou un matériau de doublure.**

**43. Utilisation d'un composé polymérisable selon une des revendications 24 à 42, dans laquelle le composé est polymérisé par rayonnement.**

44. Utilisation du composé selon une des revendications 8 à 12, et 14 comme agent de réticulation, dans laquelle G est un atome d'hydrogène et les motifs de structure de formule générale (I) sont reliés entre eux via un substituant pontant R<sup>2</sup>.